

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2003-103158

(43)Date of publication of application : 08.04.2003

(51)Int.Cl.

B01J 13/00

B01J 19/00

C09C 1/62

C09D 1/00

C09D 5/24

C09D 17/00

(21)Application number : 2001-303373

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : ONO AYAKO  
MINAMIYA TAIZO  
ISHIBASHI HIDEO  
KOBAYASHI TOSHIKATSU**(54) HIGH CONCENTRATED METALLIC COLLOID PARTICLE SOLUTION AND ITS MANUFACTURING METHOD AND METHOD FOR FORMING METALLIC FILM****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high concentrated metallic colloid solution from which a metallic film having electrical conductivity is substantially formed even if heating temperature is lowered and/or heating time is shortened as compared with a conventional method.

**SOLUTION:** The manufacturing method includes a stage for obtaining the metallic particle colloidal solution by reducing a metallic compound in the presence of the high concentrated metallic colloid solution having  $\geq 93$  mass% metal concentration and a polymer pigment dispersant and a concentrating stage for ultrafiltering the metallic particle colloidal solution.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-103158

(P2003-103158A)

(43) 公開日 平成15年4月8日 (2003.4.8)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ページ* (参考)		
B 0 1 J	13/00	B 0 1 J	13/00	B	4 G 0 6 5
	19/00		19/00	K	4 G 0 7 5
C 0 9 C	1/62	C 0 9 C	1/62		4 J 0 3 7
C 0 9 D	1/00	C 0 9 D	1/00		4 J 0 3 8
	5/24		5/24		

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-303373 (P2001-303373)

(22) 出願日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 小野 あや子

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

(72) 発明者 南家 泰三

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高濃度金属コロイド粒子溶液、その製造方法及び金属性被膜の形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 これまでに比べて加熱温度の低下及び／又は加熱時間の短縮を行っても実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることができるような高濃度の金属コロイド溶液を提供する。

【解決手段】 金属濃度が93質量%以上である高濃度金属コロイド粒子溶液、および、高分子顔料分散剤の存在下で、金属化合物を還元して、金属粒子コロイド溶液を得る工程、それを限外濾過する濃縮工程を含む製法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属濃度が93質量%以上である高濃度金属コロイド粒子溶液。

【請求項2】 金属濃度が95質量%以上である高濃度金属コロイド粒子溶液。

【請求項3】 高分子顔料分散剤を含んでいる請求項1又は2記載の高濃度金属コロイド粒子溶液。

【請求項4】 高分子顔料分散剤の存在下で金属化合物を還元して金属コロイド粒子溶液を得る製造工程、および、前記製造工程で得られた金属コロイド粒子溶液を限外濾過処理する濃縮工程を含む、金属コロイド粒子溶液の製造方法であって、前記製造工程で得られる金属コロイド粒子溶液の金属濃度が90質量%以上であることを特徴とする高濃度金属コロイド粒子溶液の製造方法。

【請求項5】 前記濃縮工程で得られる金属コロイド溶液の金属濃度が93質量%以上であることを特徴とする請求項4記載の高濃度金属コロイド粒子溶液の製造方法。

【請求項6】 前記濃縮工程で得られる金属コロイド溶液の金属濃度が95質量%以上であることを特徴とする請求項4記載の高濃度金属コロイド粒子溶液の製造方法。

【請求項7】 請求項4、5又は6記載の製造方法で得られた高濃度金属コロイド粒子溶液。

【請求項8】 100～200℃の間に導電性変化点を有する請求項1、2、3又は7記載の高濃度金属コロイド粒子溶液。

【請求項9】 高分子顔料分散剤の存在下で金属化合物を還元することにより得られた、金属濃度が90質量%以上の金属コロイド粒子溶液を限外濾過処理して得られる、金属濃度が93質量%以上の金属コロイド粒子溶液を基材上に塗布して、100～200℃で加熱することを特徴とする、金属性被膜の形成方法。

【請求項10】 前記限外濾過処理後の金属濃度が95質量%以上である請求項9記載の金属性被膜の形成方法。

【請求項11】 前記加熱が100～180℃で行われる請求項9又は10記載の金属性被膜の形成方法。

【請求項12】 前記加熱が10分以下の時間で行われる請求項9、10又は11記載の金属性被膜の形成方法。

【請求項13】 前記金属性被膜が実質的に導電性を有するものである請求項9、10、11又は12記載の金属性被膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高濃度金属コロイド粒子溶液、その製造方法及び金属性被膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 数10nmの金属粒子が溶液中に均一に分散した状態で存在するいわゆる金属コロイド溶液は、その特徴を活かして種々の分野で利用されてきている。特開平11-080647号公報には、貴金属のコロイド粒子及び高分子顔料分散剤を含む貴金属コロイド粒子及びその製造方法とともに、これを着色剤として塗料等に利用できることが開示されている。

【0003】 また、特開2000-239853号公報には、貴金属コロイド粒子を塗布して塗膜を形成し、この塗膜を加熱して塗膜中のコロイド粒子を融着させてなる金属薄膜の形成方法が開示されている。金属薄膜は、各種物品に対してめっき調の金属光沢を付与するために使用されるほか、導電性を有することを利用して、半導体基板、プリント基板、電子部品等における電極や配線等の導体回路を形成するために使用されるものであり、このような導体回路の形成に使用される金属薄膜は、一般に真空蒸着、スパッタリング、CVD法等の薄膜形成法により形成されるものである。

【0004】 このような薄膜形成法は、一般に減圧雰囲気下で行われるため、真空チャンバー等の反応容器内に基板等を設置して行う必要があり、金属薄膜形成の対象物が大きくなると薄膜の形成が困難であるが、上記公報において提案されている金属薄膜の形成方法は、金属コロイド溶液の塗布により金属薄膜を形成することが可能であることから、大面積の金属薄膜を形成したり、複雑な表面形状の基材上に金属薄膜を形成したりするのに適している。

【0005】 しかしながら、金属コロイド溶液の塗布により金属薄膜を形成する場合には、導電性薄膜を得るためには、金属コロイド粒子中の高分子顔料分散剤を分解又は揮散させ、金属同士を融着させる必要があることから、通常250～500℃程度で数時間かけて焼成されている。環境への影響を考慮すると、加熱温度の低下及び／又は加熱時間の短縮を行うことが期待されており、これらの達成はコスト低減にもつながるものである。また、塗布する基材が耐熱温度の比較的低いプラスチックや紙等の場合には、高温での加熱を行うことができないために、基材の種類及び加熱条件によっては導電性薄膜を形成することが困難であった。

【0006】 このため、これまでに比べて、加熱条件を穏やかにした場合にも導電性を有する金属薄膜を得ることができる金属コロイド溶液の開発が求められていた。このような金属コロイド溶液を開発するためには、コロイド溶液における固形分中の金属濃度をより高めることが考えられるが、これまでは90質量%程度までしか高めることができず、このものでは穏やかな加熱条件によって導電性を有する金属薄膜を得ることはできなかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、これまでに

比べて加熱温度の低下及び／又は加熱時間の短縮を行っても実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることができるような高濃度の金属コロイド溶液を提供することを目的とするものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属濃度が93質量%以上、好ましくは95質量%以上である高濃度金属コロイド粒子溶液である。上記高濃度金属コロイド粒子溶液は、高分子顔料分散剤を含んでいることが好ましい。本発明はまた、高分子顔料分散剤の存在下で金属化合物を還元して金属コロイド粒子溶液を得る製造工程、および、上記製造工程で得られた金属コロイド粒子溶液を限外濾過処理する濃縮工程を含む、金属コロイド粒子溶液の製造方法であって、上記製造工程で得られる金属コロイド粒子溶液の金属濃度が90質量%以上であることを特徴とする高濃度金属コロイド粒子溶液の製造方法である。上記濃縮工程で得られる金属コロイド溶液の金属濃度が93質量%以上であることが好ましく、更に95質量%以上であることが好ましい。本発明はまた、上記製造方法で得られた高濃度金属コロイド粒子溶液である。上記高濃度金属コロイド粒子溶液は、100～200℃の間に導電性変化点を有することが好ましい。本発明はまた、高分子顔料分散剤の存在下で金属化合物を還元することにより得られた、金属濃度が90質量%以上の金属コロイド粒子溶液を限外濾過処理して得られる、金属濃度が93質量%以上、好ましくは95質量%以上の金属コロイド粒子溶液を基材上に塗布して、100～200℃で加熱することを特徴とする、金属性被膜の形成方法である。上記加熱が、100～180℃で行われること、又は10分以下の時間で行われることが好ましい。上記金属性被膜が実質的に導電性を有するものであることが好ましい。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明における高濃度金属コロイド粒子溶液は、金属濃度が93質量%以上、好ましくは95質量%以上である。93質量%未満では、加熱温度の低下及び／又は加熱時間の短縮を行った場合、実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることができないおそれがある。本明細書において、金属コロイド粒子溶液の金属濃度とは、金属コロイド粒子溶液の固形分中に占める金属の質量%を意味する。固形分量および金属量は、100～150℃および数100℃でそれぞれ加熱して得られる残分を測定することにより求めることができる。具体的には、TG-DTAを用いて、140℃まで10℃/分で昇温した後、30分間、140℃を維持して、まず固形分量を求めた。その後、500℃まで再び10℃/分で昇温した後、30分間、500℃を維持して金属量を求めた。本明細書における金属濃度の測定は、特に断りのない限り、この方法を用いて行ったものである。上記高濃度金属コロイド粒子溶液は、高分子顔料分散剤を

含んでいることが好ましい。高分子顔料分散剤を含むことにより、高濃度でも安定に金属コロイド粒子溶液の状態を保つことができるためである。本発明における高濃度金属コロイド粒子溶液は、以下の製造方法によって得ることができる。

【0010】本発明における高濃度金属コロイド粒子溶液の製造方法は、高分子顔料分散剤の存在下で金属化合物を還元して金属コロイド粒子溶液を得る製造工程、および、上記製造工程で得られた金属コロイド粒子溶液を限外濾過処理する濃縮工程を含む、金属コロイド粒子溶液の製造方法であって、上記製造工程で得られる金属コロイド粒子溶液の金属濃度が90質量%以上であることを特徴とするものである。上記製造工程で用いられる上記金属化合物は、溶媒に溶解することにより金属イオンを生じ、上記金属イオンが還元されて金属コロイド粒子を供給するものである。上記金属コロイド粒子となる金属としては特に限定されないが、優れた導電性被膜や金属調被膜を得る点から、貴金属又は銅が好ましい。上記貴金属としては特に限定されず、例えば、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金等を挙げることができる。なかでも、金、銀、白金、パラジウムが好ましく、導電性の点から特に銀が好ましい。

【0011】上記金属化合物としては上述の金属を含むものであれば特に限定されず、例えば、テトラクロロ金(ⅠⅠ)酸四水和物(塩化金酸)、硝酸銀、酢酸銀、過塩素酸銀(ⅠⅤ)、ヘキサクロロ白金(ⅠⅤ)酸六水和物(塩化白金酸)、塩化白金酸カリウム、塩化銅(ⅠⅠ)二水和物、酢酸銅(ⅠⅠ)一水和物、硫酸銅(ⅠⅠ)、塩化パラジウム(ⅠⅠ)二水和物、三塩化ロジウム(ⅠⅠⅠ)三水和物等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0012】上記金属化合物は、溶媒中の金属モル濃度が0.01mol/l以上となるように用いられることが好ましい。0.01mol/l未満であると、得られる金属コロイド粒子溶液の金属モル濃度が低すぎて、効率的でない。好ましくは0.05mol/l以上、より好ましくは0.1mol/l以上である。

【0013】上記溶媒としては上記金属化合物を溶解することができるものであれば特に限定されず、例えば、水、有機溶媒等を挙げることができる。上記有機溶媒等としては特に限定されず、例えば、エタノール、エチレングリコール等の炭素数1～4のアルコール；アセトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記溶媒が水と有機溶媒との混合物である場合には、上記有機溶媒としては、水可溶性のものが好ましく、例えば、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコール等が挙げられる。本発明においては、後の濃縮工程で行う限外濾過処理に適する点から、水、

アルコール並びに水及びアルコールの混合溶液が好ましい。

【0014】上記高分子顔料分散剤は、高分子量の重合体に顔料表面に対する親和性の高い官能基が導入されているとともに、溶媒和部分を含む構造を有する両親媒性の共重合体であり、通常は顔料ペーストの製造時に顔料分散剤として使用されているものである。

【0015】上記高分子顔料分散剤は、上記金属コロイド粒子と共存しており、上記金属コロイド粒子が溶媒中で分散するのを安定化する働きをしていると考えられる。上記高分子顔料分散剤の数平均分子量は、1000～100万であることが好ましい。1000未満であると、分散安定性が充分ではないことがあり、100万を超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となる場合がある。より好ましくは、2000～50万であり、更に好ましくは、4000～50万である。

【0016】上記高分子顔料分散剤としては上述の性質を有するものであれば特に限定されず、例えば、特開平11-80647号公報に例示したものを挙げることができる。上記高分子顔料分散剤としては、種々のものが利用できるが、市販されているものを使用することもできる。上記市販品としては、例えば、ソルスパス20000、ソルスパス24000、ソルスパス26000、ソルスパス27000、ソルスパス28000、ソルスパス41090（以上、アビシア社製）、ディスパービック160、ディスパービック161、ディスパービック162、ディスパービック163、ディスパービック166、ディスパービック170、ディスパービック180、ディスパービック181、ディスパービック182、ディスパービック183、ディスパービック184、ディスパービック190、ディスパービック191、ディスパービック192、ディスパービック2000、ディスパービック2001（以上、ビッケミー社製）、ポリマー100、ポリマー120、ポリマー150、ポリマー400、ポリマー401、ポリマー402、ポリマー403、ポリマー450、ポリマー451、ポリマー452、ポリマー453、EFKA-46、EFKA-47、EFKA-48、EFKA-49、EFKA-1501、EFKA-1502、EFKA-4540、EFKA-4550（以上、EFKAケミカル社製）、フローレンDOPA-158、フローレンDOPA-22、フローレンDOPA-17、フローレンG-700、フローレンTG-720W、フローレン-730W、フローレン-740W、フローレン-745W、（以上、共栄社化学社製）、アジスパーPA111、アジスパーPB711、アジスパーPB811、アジスパーPB821、アジスパーPW911（以上、味の素社製）、ジョンクリル678、ジョンクリル679、ジョンクリル62（以上、ジョンソンポリマー社製）等を挙げることができる。こ

れらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0017】上記高分子顔料分散剤の使用量は、上記金属化合物中の金属と高分子顔料分散剤との合計量に対して10質量%以下であることが好ましい。10質量%を超えると、後の濃縮工程で限外濾過処理を行うことにより、溶液における固形分中の金属濃度を所望の濃度に高めることができないおそれがある。より好ましくは、8質量%以下であり、更に好ましくは、7質量%以下である。

【0018】上記金属化合物は、上述の高分子顔料分散剤存在下で、還元性化合物を用いて金属へ還元することができる。上記還元性化合物としては、アミンが好ましく、例えば、上記金属化合物及び高分子顔料分散剤の溶液にアミンを添加して攪拌、混合することによって、金属イオンが常温付近で金属に還元される。上記アミンを使用することにより、危険性や有害性の高い還元剤を使用する必要がなく、加熱や特別な光照射装置を使用することなしに、5～100℃程度、好ましくは20～80℃程度の反応温度で、金属化合物を還元することができる。

【0019】上記アミンとしては特に限定されず、例えば、特開平11-80647号公報に例示されているものを使用することができ、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノプロパン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族アミン；ピペリジン、N-メチルピペリジン、ピペラジン、N, N'-ジメチルピペラジン、ピロリジン、N-メチルピロリジン、モルホリン等の脂環式アミン；アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、トルイジン、アニシジン、フェネチジン等の芳香族アミン；ベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、フェネチルアミン、キシリレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルキシリレンジアミン等のアラルキルアミン等を挙げることができる。また、上記アミンとして、例えば、メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、プロパノールアミン、2-（3-アミノプロピルアミノ）エタノール、ブタノールアミン、ヘキサノールアミン、ジメチルアミノプロパノール等のアルカノールアミンも挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、アルカノールアミンが好ましく、ジメチルアミノエタノールがより好ましい。

【0020】上記アミンの他に、従来より還元剤として使用されている水素化ホウ素ナトリウム等のアルカリ金属水素化ホウ素塩；ヒドラジン化合物；クエン酸；酒石酸；アスコルビン酸；ギ酸；ホルムアルデヒド；亜ニチオン酸塩、スルホキシル酸塩誘導体等を使用することができる。入手容易なことから、クエン酸；酒石酸；アスコルビン酸が好ましい。これらは、単独又は上記アミンと組み合わせて使用することが可能であるが、アミンとクエン酸、酒石酸、アスコルビン酸を組み合わせる場合、クエン酸、酒石酸、アスコルビン酸はそれぞれ塩の形のものをを用いることが好ましい。また、クエン酸やスルホキシル酸塩誘導体は、鉄（II）イオンと併用することによって、還元性の向上を図ることができる。

【0021】上記還元性化合物の添加量は、上記金属化合物中の金属を還元するのに必要な量以上であることが好ましい。この量未満であると、還元が不充分となるおそれがある。また、上限は特に規定されないが、上記金属化合物中の金属を還元するのに必要な量の30倍以下であることが好ましく、10倍以下であることがより好ましい。また、これらの還元性化合物の添加により化学的に還元する方法以外に、高圧水銀灯を用いて光照射する方法も使用することも可能である。

【0022】上記還元性化合物を添加する方法としては特に限定されず、例えば、上記高分子顔料分散剤の添加後に行うことができ、この場合は、例えば、まず溶媒に上記高分子顔料分散剤を溶解させ、更に、上記還元性化合物又は金属化合物の何れかを溶解させて得られる溶液に、還元性化合物又は金属化合物の残った方を加えることで、還元を進行させることができる。上記還元性化合物を添加する方法としては、また、先に高分子顔料分散剤と上記還元性化合物とを混合しておき、この混合物を金属化合物の溶液に加える形態をとってもよい。

【0023】上記還元により、平均粒子径が約5 nm～100 nmである金属コロイド粒子を含む溶液が得られる。上記還元後の溶液は、上記金属コロイド粒子及び上述の高分子顔料分散剤を含むものであり、金属コロイド粒子溶液となる。上記金属コロイド粒子溶液とは、金属の微粒子が溶媒中に分散しており、溶液として視認できるような状態にあるものを意味している。なお、上記製造工程で得られる金属コロイド粒子溶液の金属濃度は、TGA-DTA等で測定して決定することができるが、測定を行わない場合には、仕込みに用いた配合量から計算される値を用いても構わない。

【0024】次に、上記還元後の溶液に対して限外濾過処理を行う濃縮工程が行われる。上記還元後の金属コロイド粒子溶液は、上記金属コロイド粒子及び上記高分子顔料分散剤のほかに、原料に由来する塩化物イオン等の雑イオン、還元で生じた塩や、場合によりアミンを含むものであり、これらの雑イオン、塩やアミンは、上記濃縮工程で得られる金属コロイド溶液の安定性に悪影響を

及ぼすおそれがあるので、除去しておくことが望ましい。これらの成分の除去には、電気透析、遠心分離、限外濾過の方法が用いられるが、本発明においては、これらの成分の除去と同時に金属濃度を高められることから、限外濾過の方法が用いられる。

【0025】本発明の高濃度金属コロイド粒子溶液は、還元により得られる上記金属コロイド粒子溶液を、限外濾過処理することにより得られるものである。本発明においては、上記金属コロイド粒子溶液を、限外濾過することによって、金属コロイド粒子溶液中の雑イオン、塩やアミンを除去するだけでなく、更に高分子顔料分散剤の一部を除去する。

【0026】上記高分子顔料分散剤の一部を除去する対象となる金属コロイド粒子溶液は、その金属コロイド粒子及び高分子顔料分散剤からなる固形分が質量基準で0.05～50%であることが好ましい。0.05%未満であると、金属モル濃度が低すぎて非効率であり、50%を超えると高分子顔料分散剤の一部を除去するのが困難な場合がある。上記固形分中の金属濃度は90質量%以上であり、92質量%以上であることが好ましい。90質量%未満であると、加熱温度の低下及び／又は加熱時間の短縮を行った場合、実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることができないおそれがある。

【0027】上記限外濾過（Ultrafiltration：UF）は、精密濾過（Microfiltration：MF）に用いられる濾過膜よりも更にふるいの目が小さいものである。限外濾過は、通常、高分子量物質やコロイド物質の分離を目的として用いられるものであるが、本発明においては、金属コロイド粒子溶液の固形分中の金属濃度を高めるために用いられる。

【0028】上記限外濾過は、通常、分離対象となる物質の径が1 nm～5 μmである。上記径を対象とすることにより、上記不要な雑イオン、塩やアミンとともに、上記高分子顔料分散剤を除去し、濃縮工程で得られる金属コロイド溶液の固形分中の金属濃度を高めることができる。1 nm未満であると、不要な成分が濾過膜を通過せず排除できないことがあり、5 μmを超えると、上記金属コロイド粒子の多くが濾過膜を通過し、高濃度の金属コロイド溶液が得られない場合がある。

【0029】上記限外濾過の濾過膜としては特に限定されないが、通常、例えば、ポリアクリロニトリル、塩化ビニル／アクリロニトリル共重合体、ポリサルフォン、ポリイミド、ポリアミド等の樹脂製のものが用いられる。これらのうち、ポリアクリロニトリル、ポリサルフォンが好ましく、ポリアクリロニトリルがより好ましい。上記限外濾過の濾過膜は、また、上記限外濾過終了後に通常行われる濾過膜の洗浄を効率よく行う点から、逆洗浄が可能な濾過膜を用いることが好ましい。

【0030】上記限外濾過の濾過膜としては、分画分子量が3000～80000のものが好ましい。3000

未満であると、不要な高分子顔料分散剤等が十分に除去されにくく、80000を超えると、上記金属コロイド粒子が濾過膜を通過しやすくなるため、目的とする金属コロイド溶液が得られない場合がある。より好ましくは、10000～60000である。上記分画分子量は、一般的に、高分子溶液を限外濾過膜に通す場合に限外濾過膜の孔内を通過して外に排除される高分子の分子量を指し、濾過膜の孔径を評価するために用いられる。上記分画分子量が大きな値を示す程、濾過膜の孔径は大きい。

【0031】上記限外濾過の濾過モジュールの形態としては特に限定されず、例えば、濾過膜の形態によって中空紙型モジュール（キャピラリーモジュールとも呼ばれる）、スパイラルモジュール、チューブラーモジュール、プレート型モジュール等が挙げられ、何れも本発明に好適に用いられる。これらのうち、膜面積が大きいほど濾過に要する時間を短縮することができるので、濾過面積の割にコンパクトな形態を有する中空紙型モジュールが、効率の点から好ましい。また、処理を行う金属コロイド粒子溶液の量が多い場合には、使用する限界濾過膜本数が多いものを使うことが好ましい。

【0032】上記限外濾過の方法としては特に限定されず、例えば、従来公知の方法等が用いられ、通常、製造工程で得られた金属コロイド粒子溶液を限外濾過膜に通すことにより行われ、これにより、上述の雑イオン、塩、アミンや高分子顔料分散剤を含む濾液が排除される。上記限外濾過は、通常、濾液の上記雑イオンが所望の濃度以下に除去されるまで繰り返し行う。その際、処理する金属コロイド粒子溶液の濃度を一定にするために排除された濾液の量と同じ量の溶剤を加えることが好ましい。このときに加える溶剤として、還元時に用いていたものと異なる種類のものを用いることで、金属コロイド粒子溶液の溶剤を置換することが可能である。例えば、処理する金属コロイド粒子溶液の溶剤が水の場合には、エタノール等のアルコールに置換することにより、乾燥性、基材への濡れ性等が優れるものとすることができ、一方、溶剤がエタノール等のアルコールの場合には、水に置換することにより、環境性に優れるものとすることができる。

【0033】上記限外濾過は、通常の操作、例えば、いわゆるバッチ方式で行うことができる。このバッチ方式は、限外濾過が進んだ分、処理対象である金属コロイド粒子溶液を加えていく方法である。なお、上記限外濾過は、上記雑イオンが所望の濃度以下に除去された後で、固形分濃度を高めるために更に行うことが可能である。

【0034】上記限外濾過処理する濃縮工程により得られる高濃度金属コロイド粒子溶液は、上記製造工程で得られた金属コロイド粒子溶液の金属濃度の値により具体的な値は異なるが、濃縮工程前に比べて、金属濃度が増加している。例えば、処理前後での金属濃度の差が0.

5～10質量%であることが好ましく、1～5質量%であることがより好ましい。

【0035】上記濃縮工程で得られる金属コロイド溶液の金属濃度は、93質量%以上であることが好ましく、より好ましくは、95質量%以上であり、更に好ましくは、96質量%以上である。93質量%未満であると、加熱条件を穏やかにした場合に実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることができないおそれがある。

【0036】本発明においては、限外濾過処理を行うことにより金属コロイド粒子溶液中の高分子顔料分散剤の一部を除去し、その結果、金属コロイド溶液の金属濃度が、限外濾過処理を行う前に比べて高められる。従って、従来の金属コロイド粒子溶液より金属濃度が高いことから、得られる金属コロイド溶液を基材に塗布し、これまでに比べて加熱条件を穏やかにした場合にも、実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることができる。このため、特にプラスチックや紙等の基材のような耐熱温度が比較的低いものに対して塗布する場合にも、これらの基材上に実質的に導電性を有する金属性被膜を形成することが可能となる。

【0037】本明細書において、被膜が実質的に導電性を有するとは、被膜が適用される用途において、有効な導電性を意味することを意味し、例えば、電子材料に用いる場合には、 $200\text{ nm} \pm 15\%$ の膜厚において、 $1 \times 10^4 \Omega/\square$ 以下の表面抵抗値を有する被膜が好ましい。より好ましくは、 $1 \times 10^2 \Omega/\square$ 以下であり、更に好ましくは、 $10 \Omega/\square$ 以下である。上記表面抵抗値の測定には、通常よく用いられる測定器、例えば、ロレスタFP（商品名、三菱化学社製）等を用いて測定することができる。

【0038】本発明の高濃度金属コロイド粒子溶液においては、上記金属濃度は極めて重要な要素である。本発明においては、得られた高濃度金属コロイド粒子溶液を基材に塗布し、加熱をすることによって金属性被膜を得ることになるが、ここで、濃縮工程で得られる金属コロイド溶液の金属濃度が93質量%以上と高い場合には、加熱条件が穏やかであった場合にも実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることが可能となる。即ち、本発明における高濃度金属コロイド粒子溶液を基材に塗布し、 $100^\circ\text{C}$ 以上であって $200^\circ\text{C}$ 以下の温度で加熱することにより、金属性被膜が $1 \times 10^4 \Omega/\square$ 以下の表面抵抗値を持つ実質的に導電性を有するものが得られる。例えば、金属濃度が96質量%であった場合には、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ で5分という低温短時間の穏やかな加熱条件においても、実質的に導電性を有する金属性被膜を形成することができる。また、これより加熱温度を下げた場合にも、 $120^\circ\text{C}$ で10分、 $100^\circ\text{C}$ および $110^\circ\text{C}$ でそれぞれ30分加熱すれば、同様に実質的に導電性を有する金属性被膜を形成することができる。従来から得られていたコロイド溶液を使用する場合には、 $250 \sim$

500℃程度で数時間加熱して、コロイド溶液中の高分子顔料分散剤を分解又は気散させ、金属同士を融着させることによって導電性被膜を得ていたが、本発明においては、従来から得られていたものよりも金属濃度が高いことから、上記のような穏やかな加熱条件であっても実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることが可能となる。

【0039】本発明においてはまた、例えば、濃縮工程で得られる金属コロイド溶液の金属濃度が95～93質量%であった場合にも、上述した96質量%の場合と同様に、実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることができる。実質的に導電性を有する金属性被膜を得るための具体的な加熱条件は、例えば、金属濃度が95質量%であった場合には、それぞれ、200～180℃で5分、150℃で30分、120℃で60分である。また、金属濃度が94質量%であった場合には、それぞれ200～180℃で30分、150℃で60分の加熱で、また更に、金属濃度が93質量%であった場合には、200℃で30分、180℃で60分加熱すれば、それぞれ実質的に導電性を有する金属性被膜を形成することができる。また、金属性被膜の形成に用いる金属コロイド溶液の金属濃度によって、実質的に導電性を有する金属性被膜を得るために最適な加熱条件が存在するものと推察される。従って、得られる金属コロイド溶液の金属濃度、基材の種類に応じて、加熱の温度及び時間を設定することにより、例えば、セラミックス等の耐熱温度の比較的高い基材だけでなく、紙やプラスチック等の耐熱温度の比較的低い基材に対しても、実質的に導電性を有する金属性被膜を形成することが可能となる。

【0040】本発明においては、上述したことから、金属性被膜の形成に用いられる金属コロイド溶液の金属濃度が高ければ高いほど、低温、短時間で実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることが可能となる。もちろん低濃度の場合には加熱時間を長くすることによって実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることができる。

【0041】本発明の高濃度金属コロイド粒子溶液は、基材に塗布し、加熱することによって、実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることができるが、加熱により得られる金属性被膜の表面抵抗値と加熱時間との関係において、100～200℃の間に導電性変化点を有するものが好ましい。ここで、導電性変化点を有するとは、所定の温度で加熱して得られる金属性被膜の表面抵抗値が、1、5、10、30又は60分の5つの加熱時間において、1/1000以下になる区間を有する意味である。上述したように、例えば、金属コロイド溶液の金属濃度が96質量%である場合において、100～200℃の加熱において実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることができるが、導電性変化点の前後では、急激に表面抵抗値が小さくなり実質的に導電性が発現することになる。具体的には、加熱温度が150℃の場合におい

て、加熱時間が1分のときに得られる金属性被膜の表面抵抗値は、 $9.7 \times 10^6 \Omega/\square$ であり導電性を有しないのに対して、加熱時間が5分のときに得られる金属性被膜の表面抵抗値は、 $6.7 \times 10 \Omega/\square$ であり実質的に導電性を有している。即ち、ここで用いられた金属コロイド溶液は、1分と5分との区間で、得られる金属性被膜の表面抵抗値が急激に小さくなっていることから、導電性変化点を有するものである。

【0042】本発明の高濃度金属コロイド粒子溶液は、導電性変化点を有しているものであるが、例えば、金属コロイド溶液の固形分中の金属濃度が95～93質量%である場合においても、実質的に導電性が発現する前後の区間では、急激に表面抵抗値が小さくなり、導電性変化点を有している。このような導電性変化点において、被膜中でどのようなことが起きているのかは、明らかではないが、250～500℃のような従来の高い加熱温度で生じていると考えられる高分子顔料分散剤の分解や揮発が起こっているとは、上記加熱温度から考えにくい。従って、導電性変化点では、高分子顔料分散剤の分解が進行しなくても、金属コロイド溶液の金属濃度が高いことに基づく金属コロイド粒子のコンフォメーション変化等により、実質的に導電性を発現させることが可能となっているものと推察される。

【0043】本発明の高濃度金属コロイド粒子溶液は、基材に塗布し、加熱をすることにより、金属性被膜を得ることができる。上記基材としては特に限定されず、例えば、アルミニウム、ステンレス等の金属、ガラス、セラミックス、プラスチック、紙等を挙げることができ、これらは、その片面及び/又は両面に表面加工を施したものであってもよい。

【0044】上記塗布の方法としては特に限定されず、例えば、スプレー、スピコーター、ロールコーター、シルクスクリーン等の塗装機具を用いたり、浸漬させることができるほか、電気泳動や無電解メッキによっても行うことが可能である。塗布量は、金属コロイド溶液の濃度、塗布方法等により変化させることができ、用途に合わせて任意に設定することができる。

【0045】上記加熱の方法としては特に限定されず、例えば、加熱炉としてガス炉、電気炉、IR炉など当業者によく知られたものを使用することができる。加熱時間が比較的短時間である場合には、上記加熱炉がライン上に形成されている方法を好適に用いることができ、これにより、実質的に導電性を有する金属性被膜をより効率的に形成することが可能となる。また、加熱前に、必要に応じて、常温あるいは強制乾燥を行ってもよい。

【0046】本発明の高濃度金属コロイド粒子溶液により得られる金属性被膜の膜厚としては特に限定されないが、特に、微小な粒径の金属コロイド粒子を含有することであることから、0.1～1.0  $\mu\text{m}$ 程度の薄膜を形成することに適している。

【0047】本発明において、上記加熱を150℃で行う場合、基材としてプラスチック等を用いても、また、上記加熱を100℃で行う場合、基材として紙等を用いても、それぞれの基材が熱による損傷を受けることがないため、実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることができる。このことにより、本発明の高濃度金属コロイド粒子溶液は、例えば、PETや紙への微細印刷による配線形成に適用することが可能となり、産業上の価値を極めて高くすることができる。

【0048】本発明の高濃度金属コロイド粒子溶液が適用される用途としては特に限定されず、例えば、半導体基板、プリント基板、サーマルヘッド、電子部品等における電極や配線等の導体回路の形成や電磁波シールド等の電子材料；化粧品、文具、インク、塗料等の色材；鏡やネクタイピン等の物品の表面にめっき調の金属光沢を付与するための工芸装飾材料；抗菌材料、触媒等を挙げることができる。好ましくは、電極や配線等の導体回路の形成において用いられる場合である。

【0049】本発明の高濃度金属コロイド粒子溶液は、限外濾過処理することにより金属濃度を高めたものであり、基材に塗布し、これまでに比べて穏やかな条件で加熱をすることにより実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることができる点から、耐熱温度が比較的低いプラスチック、紙等への微細印刷による配線形成に対してより好適に用いられるものである。

【0050】本発明の高濃度金属コロイド粒子溶液を用いて得られる金属性被膜もまた本発明の一つである。上記高濃度金属コロイド粒子溶液を用いて得られる金属性被膜は、金属光沢を有していることによる装飾材料としての利用だけでなく、実質的に導電性を有するものは、配線を形成するための材料や電磁波シールド材として利用可能である。

#### 【0051】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。以下の記述において、特に断りのないかぎり、「%」は質量%を意味する。

#### 実施例1

(銀コロイド溶液の製造) 2リットルのコルベンにディスパービック190(ビッケミー社製) 12g、及び、イオン交換水420.5gを入れた。このコルベンをウォーターバスに入れ、ディスパービック190が溶解するまで50℃で攪拌した。ここに、イオン交換水420.5gに溶解させた硝酸銀100gを攪拌しながら加えて、70℃で10分間攪拌した。次に、ジメチルアミノエタノール262gを加えたところ、液が一瞬で黒変し、液温が76℃まで上昇した。そのまま放置して液温が70℃まで下がったところで、この温度を保ちながら2時間攪拌を続け、黒っぽい黄色を呈する銀コロイドの水溶液が得られた。

【0052】得られた反応液を1リットルのポリ瓶に移し換え、60℃の恒温槽で18時間静置した。次に、限外濾過モジュールAHP1010(旭化成社製；分画分子量50000、使用膜本数400本)、マグネットポンプ、下部にチューブ接続口のある3リットルのステンレスカップをシリコンチューブでつないで、限外濾過装置とした。先の60℃の恒温槽で18時間静置した反応液をステンレスカップに入れて、更に2リットルのイオン交換水を加えてから、ポンプを稼働させて限外濾過を行った。約40分後にモジュールからの濾液が2リットルになった時点で、ステンレスカップに2リットルのエタノールを加えた。その後、濾液の伝導度が300 $\mu$ S/cm以下になったことを確認し、母液の量が500mlになるまで濃縮を行った。

【0053】続いて母液を入れた500mlステンレスカップ、限外濾過モジュールAHP0013(旭化成社製；分画分子量50000、使用膜本数100本)、チューブポンプ、及び、アスピレーターをからなる限外濾過装置を組んだ。このステンレスカップに先に得られた母液を入れ、固形分濃度を高めるための濃縮を行った。母液が約100mlになった時点でポンプを停止して、濃縮を終了することにより、固形分30%の銀コロイドのエタノール溶液が得られた。この溶液中の銀コロイド粒子の平均粒子径は、27nmであった。また、TG-DTA(セイコーインスツルメント製)を用いて、固形分中の銀の含有率を計測したところ、仕込みの93質量%に対して、96質量%であった。

【0054】(金属性被膜の製造及び評価) 得られた銀コロイド水溶液を3gを10cm角のガラス板の中央に落とし、スピコーターで第1ステップとして400rpmを5秒、第2ステップとして600rpmを30秒の条件で回転塗布すると、青みがかった銀色の膜が得られた。続いて、この板をオープンに入れ、表1に記載した条件で処理することにより膜厚0.2 $\mu$ mの金属光沢を有する被膜を得た。得られた金属性被膜の導電性を、測定機としてロレスターFP(三菱化学社製)を用いてその表面抵抗値を測定した。結果を表1に示した。

#### 【0055】実施例2

ディスパービック190(ビッケミー社製)の量を13.8gとした以外は、実施例1と同様にして、固形分30%の銀コロイドのエタノール溶液を得た。この溶液中の銀コロイド粒子の平均粒子径は26nmであった。固形分中の銀の含有率は、仕込みの92質量%に対して、95質量%であった。表1に記載した条件で処理することにより膜厚0.2 $\mu$ mの金属性被膜を得た。得られた金属性被膜の導電性を実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示した。

#### 【0056】実施例3

ディスパービック190(ビッケミー社製)の量を15.7gとした以外は、実施例1と同様にして、固形分

30%の銀コロイドのエタノール溶液を得た。この溶液中の銀コロイド粒子の平均粒子径は27nmであった。固形分中の銀の含有率は、仕込みの91質量%に対して、94質量%であった。表1に記載した条件で処理することにより膜厚0.2μmの金属性被膜を得た。得られた金属性被膜の導電性を実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示した。

【0057】実施例4

ディスパービック190（ビッケミー社製）の量を17.6gとした以外は、実施例1と同様にして、固形分30%の銀コロイドのエタノール溶液を得た。この溶液中の銀コロイド粒子の平均粒子径は25nmであった。固形分中の銀の含有率は、仕込みの90質量%に対して、93質量%であった。表1に記載した条件で処理することにより膜厚0.2μmの金属性被膜を得た。得られた金属性被膜の導電性を実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示した。

【0058】実施例5

限外濾過で加えたエタノールの代わりに、同量のイオン交換水を用いた以外は、実施例1と同様にして、固形分30%の銀コロイドの水溶液を得た。この溶液中の銀コロイド粒子の平均粒子径は26nmであった。固形分中の銀の含有率は、仕込みの93質量%に対して、96質量%であった。

【0059】比較例1

ディスパービック190（ビッケミー社製）の量を39.7gとした以外は、実施例1と同様にして、固形分30%の銀コロイドの水溶液を得た。この溶液中の銀コロイド粒子の平均粒子径は28nmであった。固形分中の銀の含有率は、仕込みの80質量%に対して、83質量%であった。250℃で1時間加熱することにより膜厚0.2μmの金属性被膜を得た。得られた金属性被膜の導電性を実施例1と同様にして評価したところ、 $5.0 \times 10^{-2} \Omega/\square$ であった。

【0060】

【表1】

加熱条件		表面抵抗値( $\Omega/\square$ )			
加熱温度	加熱時間	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
100℃	1分	$5.34 \times 10^7$	$2.03 \times 10^7$	$1.95 \times 10^7$	—
	5分	$4.17 \times 10^8$	$1.65 \times 10^7$	$1.51 \times 10^7$	—
	10分	$1.55 \times 10^8$	$2.01 \times 10^7$	$1.90 \times 10^7$	—
	30分	$1.83 \times 10^9$	$2.00 \times 10^7$	$3.89 \times 10^7$	—
	60分	$4.12 \times 10^1$	$1.90 \times 10^8$	$4.21 \times 10^7$	—
	120分	$9.62 \times 10^1$	$3.59 \times 10^8$	$7.47 \times 10^8$	—
110℃	5分	$1.24 \times 10^7$	—	—	—
	10分	$5.42 \times 10^6$	—	—	—
	30分	$2.32 \times 10^3$	—	—	—
120℃	1分	$6.58 \times 10^8$	$3.10 \times 10^7$	$3.18 \times 10^7$	$3.58 \times 10^7$
	5分	$4.56 \times 10^8$	$3.06 \times 10^7$	$2.37 \times 10^7$	$3.07 \times 10^7$
	10分	$1.30 \times 10^2$	$4.14 \times 10^7$	$3.21 \times 10^7$	$3.09 \times 10^7$
	30分	4.44	$1.83 \times 10^3$	$2.55 \times 10^6$	$2.60 \times 10^7$
	60分	3.13	$9.96 \times 10^2$	$3.55 \times 10^6$	$2.92 \times 10^7$
	120分	2.44	$1.57 \times 10^1$	$7.34 \times 10^3$	$5.35 \times 10^3$
150℃	1分	$9.67 \times 10^6$	$3.23 \times 10^7$	$3.81 \times 10^7$	$3.00 \times 10^7$
	5分	$6.67 \times 10^1$	$7.01 \times 10^8$	$4.89 \times 10^7$	$2.17 \times 10^7$
	10分	$1.40 \times 10^1$	$3.48 \times 10^6$	$1.81 \times 10^6$	$4.61 \times 10^7$
	30分	2.84	4.60	$1.46 \times 10^7$	$1.14 \times 10^8$
	60分	$7.98 \times 10^{-1}$	1.07	$2.29 \times 10^1$	$1.00 \times 10^7$
	120分	$3.92 \times 10^{-1}$	$4.83 \times 10^{-1}$	1.49	$1.19 \times 10^6$
180℃	1分	$2.40 \times 10^7$	$2.53 \times 10^7$	$2.75 \times 10^7$	$3.48 \times 10^7$
	2分	$9.24 \times 10^6$	$1.36 \times 10^7$	—	—
	3分	$8.33 \times 10^6$	$1.19 \times 10^7$	—	—
	4分	$7.13 \times 10^6$	$1.68 \times 10^7$	—	—
	5分	$1.33 \times 10^2$	$6.53 \times 10^2$	$3.92 \times 10^7$	$2.45 \times 10^7$
	10分	$1.71 \times 10^1$	1.12	$2.58 \times 10^5$	$9.75 \times 10^5$
	30分	$3.41 \times 10^{-1}$	$4.07 \times 10^{-1}$	$5.50 \times 10^{-1}$	$8.81 \times 10^5$
	60分	$3.17 \times 10^{-1}$	$4.39 \times 10^{-1}$	$4.94 \times 10^{-1}$	3.45
	120分	$2.66 \times 10^{-1}$	$3.80 \times 10^{-1}$	$3.99 \times 10^{-1}$	1.78
200℃	1分	$7.89 \times 10^6$	$1.95 \times 10^7$	$2.11 \times 10^7$	$2.17 \times 10^7$
	2分	$1.08 \times 10^6$	$1.18 \times 10^7$	—	—
	3分	$8.05 \times 10^6$	$3.08 \times 10^6$	—	—
	4分	$4.47 \times 10^6$	$2.05 \times 10^6$	—	—
	5分	$2.15 \times 10^2$	5.42	$8.49 \times 10^5$	$6.58 \times 10^6$
	10分	5.26	2.87	$1.49 \times 10^5$	$3.14 \times 10^3$
	30分	$2.00 \times 10^{-1}$	$3.74 \times 10^{-1}$	$4.82 \times 10^{-1}$	1.29
	60分	$2.28 \times 10^{-1}$	$2.73 \times 10^{-1}$	$3.80 \times 10^{-1}$	$6.35 \times 10^{-1}$
	120分	$2.21 \times 10^{-1}$	$2.84 \times 10^{-1}$	$3.86 \times 10^{-1}$	$7.72 \times 10^{-1}$

【0061】表1より、実施例により得られた銀コロイド溶液を塗布し、加熱をすることによって得られた金属性被膜は、実質的に導電性を有するものであった。一方、比較例1から得られた金属性被膜は、導電性を発現させるために250℃を必要とするものであり、200℃以下の加熱では導電性を発現しなかった。また、実施例から得られた金属性被膜は加熱により実質的に導電性を発現するものであったが、発現前後において、導電性変化点を有していた。更に、実施例により得られた銀コロイド溶液は、3カ月以上貯蔵しても、色の変化や沈

殿、金属性被膜形成後の電気的特性の変化もなく、極めて安定であった。

#### 【0062】

【発明の効果】本発明の高濃度金属コロイド粒子溶液は、上述の構成を有するので、これまでに比べて、加熱条件を穏やかにした場合にも実質的に導電性を有する金属性被膜を得ることができる。従って、耐熱温度が比較的低い紙やプラスチック等の基材に塗布して、微細印刷による配線形成に用いることが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 石橋 秀夫  
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ  
イント株式会社内  
(72)発明者 小林 敏勝  
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ  
イント株式会社内

F ターム(参考) 4G065 AA01 AA04 ABO2X BA07  
BB06 CA11 DA06 DA09 EA01  
EA05 EA10 FA01  
4G075 AA24 AA35 BA06 BB01 BB08  
BB10 CA02 DA18 FB02  
4J037 AA04 DD05 DD20 DD24 EE33  
EE35 EE43 FF11  
4J038 AA011 HA061 KA05 KA08  
KA09 KA20 LA02 MA10 NA20  
PA19